

Reaktor membranowy — nowe możliwości procesowe

*Andrzej Noworyta
Jolanta Bryjak*

Instytut Inżynierii Chemicznej
Politechnika Wroclawska
Wroclaw

1. Wprowadzenie

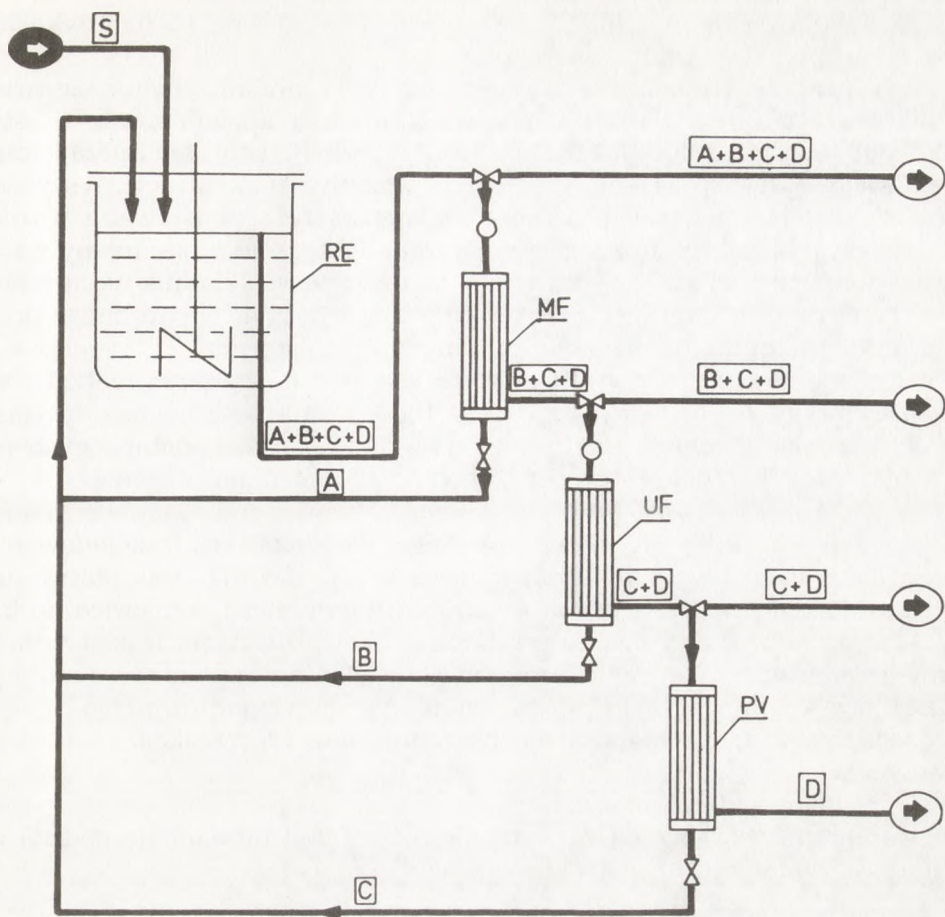
Praktycznie każdy proces technologiczny zawiera w sobie co najmniej dwa procesy jednostkowe, tj.

- przemianę chemiczną czy biochemiczną,
- wydzielenie wybranych składników z mieszaniny poreakcyjnej.

W procesach o działaniu ciągłym bardzo korzystne i efektywne jest połączenie obu tych procesów, tj. jednoczesne ich prowadzenie.

Ze względu na wysoką selektywność, walory ekonomiczne oraz zachowawczość względem substancji aktywnej, procesy separacji membranowej znajdują coraz szersze zastosowanie w technologiach biochemicznych.

Połączenie reaktora z membranowym węzłem separacyjnym prowadzi do utworzenia reaktora membranowego (1). W tym rozwiązaniu procesowym uzyskuje się rozdział składników układu na frakcje, których czas przebywania w strefie reakcji może być sterowany. Frakcją taką może być składnik o aktywności biochemicznej, co prowadzi do prostego sposobu jego immobilizacji lub/oraz produkt (produkty) re-



Rys. 1. Ogólny schemat reaktora membranowego.

akcji, których odpowiednio szybkie wyprowadzenie ze środowiska reakcji wpływa korzystnie na stan równowagi układu.

2. Budowa i działanie bioreaktora membranowego

Można przyjąć, że podział danego układu na frakcje przy użyciu technik membranowych zachodzi względem wielkości cząsteczki (cząstki) danego składnika. W układach biotechnologicznych można wyróżnić cztery typowe frakcje:

- A — mikroorganizmy, cząstki,
- B — makrocząsteczki,

C — cząsteczki,

D — wybrany składnik frakcji „C”; różniący się pewną cechą fizykochemiczną (np. prężnością pary nasyconej).

W zależności od rodzaju frakcji, którą należy wyodrębnić stosuje się różne techniki membranowe. W celu wydzielenia mikroorganizmów oraz cząstek ($> 0,2 \mu\text{m}$) stosuje się mikrofiltrację, dla wyodrębnienia makrocząsteczek ultrafiltrację, a dla wydzielenia cząsteczek ultra- lub nanofiltrację. Wszystkie te metody należą do grupy procesów ciśnieniowych, a podstawową różnicą między nimi jest rodzaj stosowanej membrany (potocznie utożsamiany z rozmiarem porów membrany). Wybrany niskocząsteczkowy składnik układu (frakcja „D”) można wyodrębnić stosując perwaporację czyli odparowanie przez membranę w temperaturze niższej od temperatury wrzenia.

Ze względów konstrukcyjnych możliwe jest przeprowadzenie reakcji i separacji membranowej w jednym aparacie. Nie jest to jednak metoda optymalna i zwykle reaktor membranowy stanowi układ aparatów spełniających poszczególne funkcje, połączonych odpowiednio strumieniami mediów.

Na rys. 1 przedstawiono ogólny schemat reaktora membranowego. Składa się on z reaktora (zazwyczaj mieszalnikowego) RE oraz sekcji frakcjonowania. Poszczególne elementy sekcji frakcjonowania, tj. moduły: mikrofiltracyjny (MF), ultrafiltracyjny (UF) i perwaporacyjny (PV) wydzielają odpowiednio frakcję A, B, C oraz D. Nieobecność lub nieatrakcyjność danej frakcji w konkretnym układzie reakcyjnym automatycznie eliminuje z układu moduł ją wydzielający, co prowadzi do uproszczenia schematu aparaturowego.

W technologiach biochemicznych występują dwa typy reakcji:

- reakcje enzymatyczne,
- przemiany mikrobiologiczne.

Warunki ich prowadzenia są wyraźnie różne, stąd utrwalił się podział na reaktory: enzymatyczne i mikrobiologiczne.

3. Uwarunkowania stawiane membranie

Podstawowymi parametrami procesowymi określającymi membranę są:

- jednostkowy strumień uzyskiwanego filtratu (J);
- stopień zatrzymania poszczególnych składników układu (R_i);
- oddziaływania membrana-reagenty.

Jednostkowy strumień filtratu określa się mierząc ilość wody przefiltrowanej przez daną membranę przy określonym ciśnieniu transmembranowym (ΔP). Korzystne jest, aby strumień filtratu uzyskiwany z jednostki powierzchni membrany był jak największy i aby nie wpływały na niego składniki rozdzielanego układu.

Parametr ten zależy od jakości membrany oraz stosowanego ciśnienia, stąd często wprowadza się termin przepuszczalności membrany (M)

$$M = \frac{J}{\Delta P} \quad (1)$$

Dla typowych membran ultrafiltracyjnych przepuszczalność membrany wynosi od 0,05 do 1,0 m³H₂O/m²hMPa, dla membran mikrofiltracyjnych jest większa. W przypadku filtrowania roztworów strumień uzyskiwanego filtratu ulega jednak wyraźnemu zmniejszeniu.

Dla każdego składnika roztworu można wyznaczyć stopień zatrzymania

$$R_i = 1 - \frac{C_{Pi}}{C_{Ri}} \quad (2)$$

gdzie c_{Pi}, c_{Ri} oznaczają odpowiednio stężenia danego składnika w filtracie i retentacie.

Membrana użyta w reaktorze membranowym musi mieć ściśle określone właściwości co do przepuszczalności poszczególnych reagentów. W dominującej większości przypadków zastosowanie membrany ma na celu:

— zatrzymanie (immobilizowanie) enzymu lub mikroorganizmu w układzie reakcyjnym,

— wydzielanie produktu z układu reakcyjnego.

Należy zatem tak dobrać membranę dla danego układu reakcyjnego aby

$$R_{enz} \rightarrow 1, \quad R_{mikro} \rightarrow 1, \quad R_{prod} \rightarrow 0.$$

Właściwości separacyjne membran kontrastują z ich właściwościami hydraulicznymi. Im wyższy strumień filtratu można uzyskać z danej membrany tym zwykle gorsze ma ona właściwości separacyjne względem składników układu. Stąd zagadnienie doboru właściwej membrany jest bardzo istotne.

Ważną właściwością określającą przydatność membrany do określonego procesu jest jej obojętność chemiczna. Membrana, podobnie jak każde inne tworzywo konstrukcyjne użyte do budowy aparatury, nie powinna wchodzić w reakcję z żadną z substancji obecnych w układzie, a w szczególności inaktywować enzym czy mikroorganizm.

4. Enzymatyczny bioreaktor membranowy

Podstawowym zadaniem stawianym przed enzymatycznym reaktorem membranowym (ERM) jest immobilizacja enzymu w przestrzeni reaktora (2,3).

Podjęto kompleksowe badania nad możliwością zastosowania reaktora membranowego w układzie reakcji hydrolizy penicyliny G przy użyciu acylazy penicylinowej. Zastosowano trzy rodzaje preparatu enzymatycznego:

- enzym natywny (nieoczyszczony);
- enzym stabilizowany poli(etylenoiminą);
- enzym związany kowalencyjnie z nośnikiem akrylowym.

W miarę wzrostu rozmiaru agregatu (preparatu) enzym-cząsteczka (cząstka) istotnemu złagodzeniu ulegają warunki separacyjne stawiane membranie.

W pracy (4) przedstawiono szczegółowo podstawowe właściwości użytych preparatów enzymatycznych.

4.1. Reaktor z enzymem natywnym

4.1.1. Dobór membrany

Przebadano 5 typów rurkowych membran ultrafiltracyjnych (5):

— symetryczne z polietylenu (PE-7) o grubości ściany 100 μm , średnicy wewnętrznej 1,2 – 1,4 mm. (Producent: Instytut Technologii Organicznej Tworzyw Sztucznych, Politechnika Wrocławska);

— symetryczne z polietylenu (PE-2) o grubości ściany 200 μm i średnicy wewnętrznej 2,3 – 2,5 mm. (Producent jw.);

— asymetryczne z poliakrylonitrylu (PAN) o średnicy wewnętrznej 1,1 mm. (Producent: Instytut Włókien Chemicznych w Łodzi);

— asymetryczne z poliakrylonitrylu, modyfikowane (PAN — COOH);

— asymetryczne z polisulfonu (PS) o średnicy wewnętrznej 1,1 mm, przy czym asymetria tej membrany dotyczy obu powierzchni. (Producent: Zakład Rzemieślniczy T. Eckstein, Warszawa).

Membrany te były mocowane w modułach szklanych o długości 0,5 m. Średnie wartości strumieni uzyskiwanego filtratu przedstawiono w tab. 1.

TABELA 1
ŚREDNIE WARTOŚCI STRUMIENI FILTRATU. CIŚNIENIE TRANSMEMBRANOWE $\Delta P=0,06$ MPa

Rodzaj membrany	Woda dejon. $J_0 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2\text{h}}$	Roztwór buforu		Roztwór enzymu w buforze	
		$J_1 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2\text{h}}$	$\frac{J_0 - J_1}{J_0} [\%]$	$J_2 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2\text{h}}$	$\frac{J_0 - J_2}{J_0} [\%]$
PE-2	0,0030	0,0028	6,7	0,0022	26,7
PE-7	0,0060	0,0052	12,7	0,0038	36,7
PAN	0,1780	0,1602	10,0	0,0445	75,0
PAN-COOH	0,1240	0,0653	47,3	0,0538	56,6
PS	0,1840	0,1650	10,3	0,0694	62,3

Strumienie te zależą od budowy membrany, przy czym decydująca jest tutaj grubość jej czynnej warstwy. Z tej przyczyny membrany symetryczne charakteryzują się bardzo niskimi wartościami strumienia filtratu, znacznie ograniczającego możliwości ich zastosowania.

We wszystkich badanych przypadkach zaobserwowano zmniejszenie się strumienia filtratu przy ultrafiltracji buforu. Dodanie do buforu białka spowodowało dalszy spadek tej wartości (5).

Stopień zatrzymania enzymu przez poszczególne membrany oznaczono stosując roztwór o stężeniu 200 mg/dm^3 oraz $P=0,06 \text{ MPa}$ (6). Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 2.

TABELA 2
STOPIEŃ ZATRZYMANIA ENZYMU

Rodzaj membrany	R
PE-2	0,95–0,98
PE-7	0,91–0,95
PAN	0,93–0,97
PAN-COOH	0,95–0,98
PS	1,00

W reaktorze membranowym istnieją warunki występowania stref zróżnicowanego stężenia enzymu. Najistotniejsza dla przebiegu reakcji jest znajomość stężenia enzymu w warstwie przymembranowej. Sorpcja białka na membranie w warunkach bezciśnieniowych może być miarą powinowactwa preparatu enzymatycznego do testowanych membran. Przeprowadzono kompleksowe badania tego procesu (5). Stwierdzono bardzo silną sorpcję enzymu na membranach hydrofilowych (PAN, PAN-COOH) i znikomą na membranach hydrofobowych (PF, PS).

Podobne badania przeprowadzono dla wszystkich składników układu reakcji hydrolizy penicyliny G (4). Stwierdzono, że membrana z PAN-COOH, ze względu na duże powinowactwo z kwasem 6-aminopenicylanowym, nie powinna być stosowana do prowadzenia rozpatrywanej reakcji w ERM. Współmierne, dobre właściwości pod względem oddziaływania membrana-reagenty wykazują membrany PAN i PS, natomiast korzystne właściwości membrany PE dyskredytuje bardzo niska wartość strumienia uzyskiwanego filtratu.

Bardzo ważne dla realizacji ERM jest, aby enzym nie uległ inaktywacji przy kontakcie z materiałem membrany. Przeprowadzono bilans aktywności acylazy penicylinowej w czasie kontaktowania się z poszczególnymi rodzajami testowanych membran (5,6). Nie stwierdzono istotnej różnicy w aktywności co uznano za dowód braku destrukcyjnego oddziaływania membrany na enzym.

Podobne badania przeprowadzono dla stosunkowo nietrwałego kwasu 6-aminopenicylanowego. Stwierdzono silne działania degradacyjne ze strony membrany PAN. Żadnych właściwości degradacyjnych nie wykazuje natomiast membrana PS.

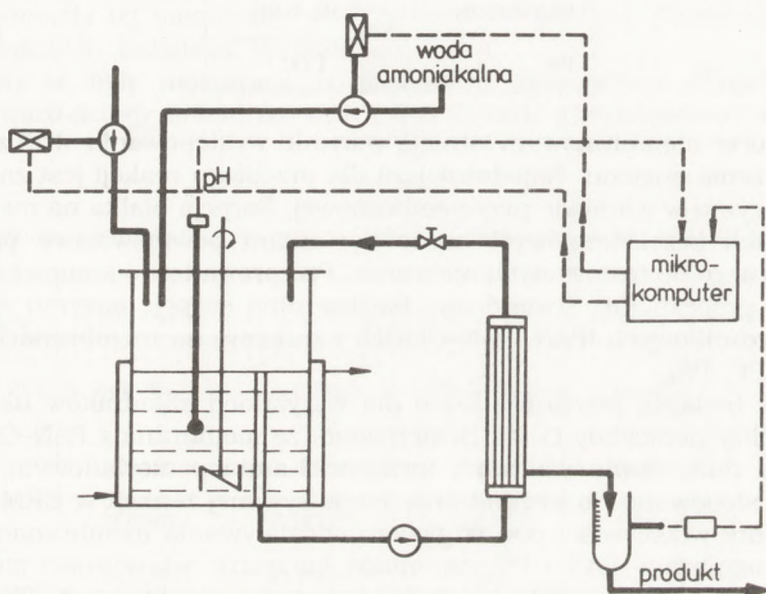
Przeprowadzone badania wykazały, że właśnie ten rodzaj membrany jest najbardziej odpowiedni do zastosowania przy prowadzeniu hydrolizy penicyliny G.

4.1.2. Weryfikacja doświadczalna procesu ciągłego

Proces przeprowadzono w reaktorze z zewnętrznym modulem ultrafiltracyjnym przedstawionym schematycznie na rys. 2. Ze względów technicznych czas trwania eksperymentów nie przekraczał 48 godzin. W celu zminimalizowania warstewki enzymu związanej ze zjawiskiem polaryzacji stężeniowej stosowano bardzo dużą burzliwość przepływu roztworu przez module ultrafiltracyjny.

Reaktor pracował stabilnie, a regulacja jego parametrów nie przedstawia większych trudności.

Stwierdzono bardzo dobrą zgodność stopni przereagowania doświadczalnego i obliczonego na podstawie wcześniej opracowanego (7) równania kinetycznego (tab. 5).



Rys. 2. Schemat enzymatycznego reaktora membranowego z zewnętrznym modulem ultrafiltracyjnym.

4.2. Reaktor z enzymem stabilizowanym poli(etylenoiminą)

Do realizacji tego procesu wytypowano wcześniej scharakteryzowaną membranę z PS. Wyznaczono strumień filtratu i stopnie zatrzymania podczas filtracji roztworu poli(etylenoiminy) (PEI). Uzyskane wyniki wskazują (tab. 3), że PEI jest bardzo dobrze zatrzymywana przez badaną membranę.

TABELA 3
WPLYW STĘŻENIA PEI NA STRUMIEŃ FILTRATU (J) ORAZ STOPIEŃ ZATRZYMANIA (R).
CIŚNIENIE TRANSMEMBRANOWE $\Delta P=0,06$ MPa

Stężenie PEI [%]	J m ³ /m ² h	R
10 ⁻⁴	0,024	0,994
10 ⁻³	0,022	0,984
10 ⁻²	0,024	0,913
10 ⁻¹	0,022	0,988

Celem dokładniejszej oceny przydatności membran PS do prowadzenia procesu w ERM, zbadano wpływ obecności PEI w stężeniu 10⁻³% (wartość optymalna ze względu na aktywność enzymu) oraz pozostałych składników mieszaniny reakcyjnej na spadek strumienia hydraulicznego oraz na ich stopnie zatrzymania. Wyniki przedstawiono w tab. 4. Wynika z nich, że obecność PEI w roztworze czyni membrany PS jeszcze bardziej przydatnymi do prowadzenia procesu w ERM.

TABELA 4
WPLYW PEI NA STRUMIEŃ FILTRATU (J [m³/m²h])
ORAZ STOPIEŃ ZATRZYMANIA (R) ROZTWORÓW POSZCZEGÓLNYCH REAGENTÓW

Stężenie PIE [%]	AP		PG		6-APA		PhAA	
	J	R	J	R	J	R	J	R
0	0,060	0,99	0,152	0,05	0,084	0,03	0,168	0,02
10 ⁻³	0,023	1,00	0,042	0,02	0,033	0,01	0,055	0,003

Badania reakcji przeprowadzono w układzie aparaturowym przedstawionym na rys. 2. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 5. Podobnie jak w przypadku zastosowania enzymu natywnego reaktor pracował stabilnie. Utrzymanie zadanych parametrów reakcji nie przedstawiało większych trudności. Zaobserwowane w trakcie eksperymentów spadki strumienia filtratu kompensowano odpowiednim zwiększeniem ciśnienia transmembranowego.

4.3. Reaktor z enzymem związanym z nośnikiem

Makroskopowe rozmiary nośnika pozwalają na duże złagodzenie warunków stawianych membranie. Dla zatrzymania preparatu enzymatycznego w objętości reaktora wystarczy użycie bardzo drobno plecionej siatki metalicznej, a sam proces filtracji przebiega pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego. Pro-

wadzenie reakcji w tym układzie jest pod względem procesowym zdecydowanie najprostszym sposobem realizacji rozpatrywanej reakcji. Jednak w celu wyeliminowania możliwości pojawienia się w produkcie enzymu natywnego (rozpad wiązania enzym-nośnik) konieczne jest zastosowanie na strumieniu produktu membrany ultrafiltracyjnej, która zabezpiecza go przed ewentualną obecnością białka pochodzenia bakteryjnego.

Wyniki uzyskane przy prowadzeniu reakcji z udziałem enzymu związanego z nośnikiem akrylowym przedstawiono w tab. 5.

TABELA 5
WYNIKI WERYFIKACJI PROCESU W ERM

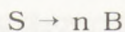
Enzym	C_e g/m ³	C_{so} mol/m ³	τ_{min}	Stopień przereagowania	
				dośw.	model
natywny	990	70,0	188	0,750	0,757
	990	48,3	177	0,911	0,872
związany z PEI	1000	76,9	180	0,746	0,750
	1000	24,0	181	0,900	0,921
	1000	15,4	180	0,935	0,961
związany z nośnikiem akrylowym	1000	81,1	179	0,699	0,679
	1000	23,8	179	0,950	0,950

5. Mikrobiologiczny reaktor membranowy

5.1. Zwiększenie stężenia biomasy

Podstawową zaletą mikrobiologicznego reaktora membranowego (MRM) jest możliwość pracy przy zwiększonym, w stosunku do prostego reaktora przepływowego, stężeniu biomasy. Dla uzyskania tego efektu jest wystarczające zastosowanie w sekcji frakcjonowania jedynie węzła MF (rys. 1).

Dla prostej reakcji namnażania mikroorganizmów



której kinetykę można opisać równaniem Monoda,

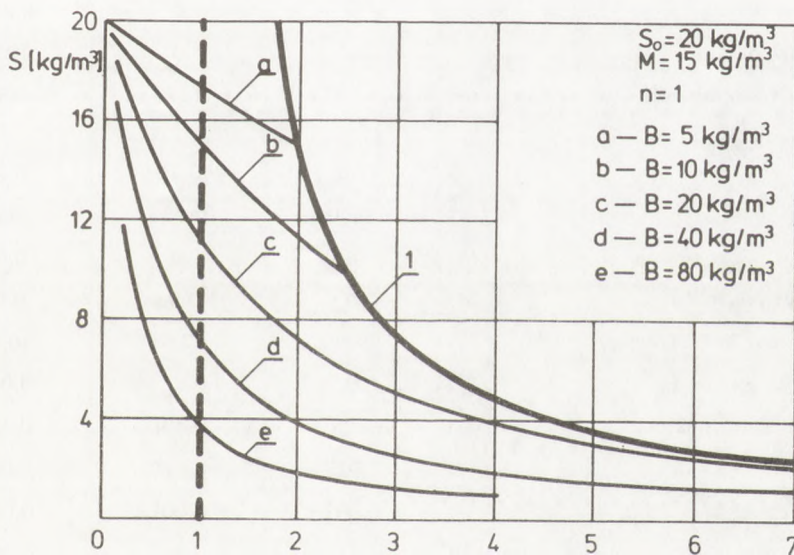
$$\frac{1}{B} \frac{dB}{dt} = \frac{k[S]}{M+S} \quad (3)$$

zależność między stężeniem substratu [S] a czasem przebywania w klasycznym reaktorze przepływowym przedstawia linia 1 na rys. 3.

Powszechnie znanym warunkiem pracy takiego reaktora jest, aby bilansowy czas przebywania był większy od odwrotności szybkości maksymalnej (k), (asymptota $kt=1$), co stanowi istotne ograniczenie na drodze intensyfikacji procesu (8).

Dla przypadku zastosowania MRM i utrzymywania stałego stężenia mikroorganizmów w strefie reakcji nie występuje ograniczenie co do czasu przebywania mikroorganizmów oraz strumienia fazy ciekłej w reaktorze (8, 9). Przykładową zależność zmian stężenia substratu w zależności od czasu przebywania dla różnych stężeń biomasy przedstawiono na rys. 3 (linie a-e).

Z porównania obu układów przepływowego reaktora mikrobiologicznego wynika, że utrzymywanie w układzie podwyższonego stężenia biomasy pozwala na istotne skrócenie czasu reakcji. Efekt kilkukrotnego skrócenia czasu reakcji potwierdzono doświadczalnie (9, 10). Szczególnie interesująca jest możliwość stosowania krótkich czasów przebywania ($\tau < 1/k$), wykluczonych w reaktorze bez cyrkulacji biomasy. Zdecydowanie mniejsze, ze względu na rozmiary mikroorganizmów są warunki stawiane membranom. Ich dobór nie przedstawia w tym przypadku większych trudności. Pojawia się jednak problem ich sterylizacji oraz utrzymywania warunków sterylnych przy realizacji procesu ciągłego.



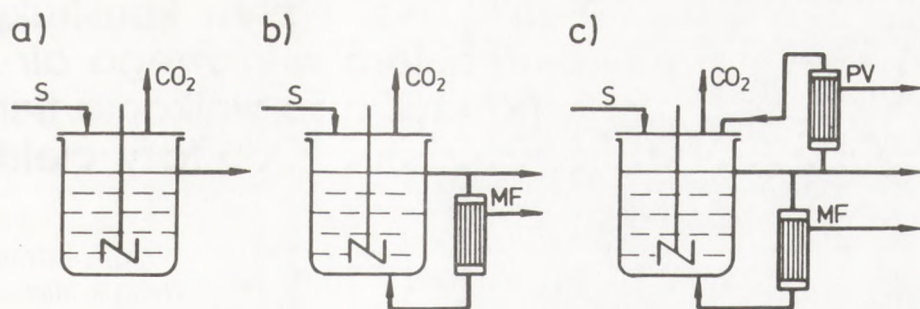
Rys. 3. Zależność stężenia substratu od czasu przebywania w reaktorze przepływowym.

5.2. Przykład zastosowania MRM w procesie fermentacji alkoholowej

Przeprowadzono szczegółową analizę procesową i ekonomiczną procesu otrzymywania etanolu w reaktorze membranowym (11, 12). W tab. 6 przedstawiono dane dla trzech układów przedstawionych na rys. 4, będących szczególnymi przypadkami schematu ogólnego (rys. 1). Stwierdzono, że zastosowanie reaktora membranowego zwiększa wydajność instalacji. Szczególnie wyraźne obniżenie kosztów stwierdzono przy zastosowaniu mikrofiltracji. Dodatkowe wprowadzenie perwaporacji stwarza możliwości lepszego wykorzystania surowca. Proces z udziałem perwaporacji nie jest jednak jeszcze opanowany w skali przemysłowej.

TABELA 6
PORÓWNANIE PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH
I EKONOMICZNYCH RÓŻNYCH PROCESÓW FERMENTACJI ALKOHOLOWEJ (11)

Schemat		I	II	III
wielkość produkcji	10 ⁶ l/rok	46,0	29,4	29,4
objętość reaktora	m ³	1000	50	50
wydajność reaktora	kg/m ³ h	4,96	60	60
stężenie biomasy	kg/m ³	5,63	150	150
stężenie etanolu	kg/m ³	38,0	68,2	67,4
stężenie kwasu octowego	kg/m ³	0,23	0,48	1,13
wydajność surowca	kg/m ³	89,3	172,9	350
etanol uzyskany PV	kg/kg	0	0	0,593
powierzchnia modułu PV	m ²	0	0	1211
powierzchnia modułu MF	m ²	0	1177	482
koszty inwestycyjne:				
— reaktor	M\$	7,9	0,79	0,79
— instalacja destylacji	M\$	0,100	0,083	0,083
— instalacja perwaporacji	M\$	0	0	0,95
— instalacja mikrofiltr	M\$	0	0,93	0,38
całkowity koszt inwestycyjny	M\$	39,08	12,61	16,60
koszt zużycia membran	\$/l	0	0,024	0,034
melasa, składniki pożywk	\$/l	0,436	0,436	0,436
para wodna	\$/l	0,017	0,012	0,014
energia elektryczna	\$/l	0,001	0,001	0,005
woda technologiczna	\$/l	0,012	0,007	0,005
całkowity koszt produkcji	\$/l	0,665	0,556	0,602



Rys. 4. Schematy porównywanych fermentorów.

Literatura

1. Iorio G., (1986), Materiały konferencyjne: Membrane Phenomena and Processes, Szklarska Poręba, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, 183 – 215.
2. Iorio G., Calabro V., Todisco S., (1993), NATO Advances Study Institute on Membrane Processes in Separation and Purification. Curia, Portugal (w druku).
3. Noworyta A., (1989), Inż. Chem. Proc., 10, 3, 489 – 499.
4. Bryjak J., Noworyta A., (1993), Biotechnologia (w druku).
5. Bryjak J., Noworyta A., (1993), Inż. Chem. Proc., 14, 1, 83 – 95.
6. Bryjak J., Noworyta A., (1991), Biochemical Engineering, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-New York, 122 – 125.
7. Bryjak J., Noworyta A., (1993), Bioprocess Engng., (w druku).
8. Cheryari M., Mehaia M. A., (1986), Membrane Bioreactors. Membrane Separation in Biotechnology, 255 – 301, W. Courtney Mc Gregor, Marcel Dekker, Inc. New York.
9. Noworyta A., Piotrowski M., Adamek W., (1992), XIV Ogólnopolska Konferencja Inż. Chemicznej, PAN, Kraków-Muszyna. Materiały konferencyjne. Politechnika Krakowska, IV, 92 – 99.
10. Crespo J., Carrondo M., (1993), NATO Advanced Study Institute on Membrane Processes in Separation and Purification. Curia, Portugal, (w druku).
11. Groot W. J., et al., (1993), Bioprocess Engng., 8, 189 – 201.
12. Groot W. J., et al., (1993), Bioprocess Engng., 8, 235 – 246.

Membrane reactor — new possibilities

Summary

The flow-sheet of membrane bioreactor for biotechnological application has been presented in the paper. The relevant topics that concern problems of microbial or enzyme immobilization as well as separation of reaction system onto the fractions with different residence time distributions have been overviewed. A set of conditions has been specified for membranes applied in the system. The following types of bioreactors have been characterized in detail i.e.: i) case of enzymatic membrane bioreactor for hydrolysis of penicillinum G and ii) case of microbial membrane bioreactor for culture and harvesting of biomass iii) microbial membrane bioreactor for alcohol fermentation.

key words:

membrane reactor, enzymes and microorganisms, immobilization.

Adres dla korespondencji:

Andrzej Noworyta, Instytut Inżynierii Chemicznej, Politechnika Wroclawska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-373 Wrocław 51.